

занимает природа лигандов, в том числе моно-, би- и тридентатных, содержащих фосфор, азот, серу, кислород или их комбинацию. При этом при сравнительном анализе эффективности нейтральных и катионных комплексов предпочтение отдается последним. В ряду переходных металлов комплексы палладия успешно используются как активные и селективные катализаторы превращения ненасыщенных углеводородов. Катализаторы на основе бис(ацетилацетонато) палладия и эфирата трифторида бора, в том числе модифицированные соединениями трехвалентного фосфора, обладают большим потенциалом в превращении ненасыщенных углеводородов. Свою эффективность, характеризуемую высокой селективностью и конверсией исходных субстратов в целевые продукты, они проявили в процессах позиционной изомеризации α -алкенов, теломеризации диенов со вторичными аминами, димеризации стирола, полимеризации норборнена и его производных. Ранее нами был описан новый метод синтеза ряда катионных комплексов палладия состава $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PAr}_3)_2]\text{BF}_4$ в одну стадию взаимодействием $\text{Pd}(\text{асас})_2 + 2\text{PAr}_3 + 2\text{BF}_3\text{OEt}_2$. Каталитические системы состава $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{PAr}_3)_2]\text{BF}_4/\text{BF}_3\text{OEt}_2$ при тестировании проявили весьма высокую активность и селективность (до 100%) в процессах димеризации стирола и аддитивной полимеризации норборнена.

В данном докладе обсуждаются результаты исследований, связанных с разработкой нового поколения высокоэффективных каталитических систем на основе катионных комплексов палладия состава $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{L}^1)(\text{L}^2)]\text{BF}_4$ или $[(\text{асас})\text{Pd}(\text{L}^1\text{L})]\text{BF}_4$ и эфирата трифторида бора (где $\text{L}^1=\text{L}^2$ или PPh_3 , $\text{L}^2 = \text{PCy}_3$, $\text{P}(\text{i-Pr})_3$, PBu_3 , HNEt_2 , HNBu_2 , HNOct_2 , морфолин; $\text{L}^1\text{L}=\text{dppp}$, dppb , dppf , phen , bipy) для реакций теломеризации бутадиена со вторичными аминами, селективной димеризации винилароматических углеводородов, аддитивной полимеризации норборнена и его производных

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы, гос. контракт № 14.740.11.0486.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ ПРИ ЧАСТИЧНОМ ЗАМЕЩЕНИИ ПОЗИЦИЙ In^{3+} НА W^{6+}

Белова К.Г., Спесивцева И.В., Кочетова Н.А., Анимица И.Е.

Уральский государственный университет
620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

В настоящее время одним из приоритетных направлений химии твердого тела является синтез и изучение свойств высокотемпературных протонных проводников. Одним из классов соединений, проявляющих протонную проводимость, являются перовскитоподобные сложные оксиды, имеющие дефицит в кислородной подрешетке. Именно наличие вакансий кислорода обуславливает возможность внедрения воды в структуру данных фаз и возникновение протонных дефектов.

Хорошо известен сложный оксид $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, имеющий структуру браунмиллерита (производная от структуры перовскита) и содержащий значимое количество вакансий кислорода $\sim 16.7\%$. В атмосфере с высоким содержанием паров воды (ниже 600°C) оксид внедряет воду и становится протонным проводником. При температурах выше 930°C происходит переход к структуре дефектного перовскита, сопровождающийся разупорядочением вакансий и значительным увеличением проводимости. Одним из эффективных способов стабилизации разупорядоченной структуры до более низких температур является замещение одного из атомов на атом иной валентности – гетеровалентное допирование.

В настоящей работе твердофазным методом были синтезированы твердые растворы на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, где часть позиций In^{3+} замещена на ионы W^{6+} , состава $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($0 < x \leq 0.67$). Установлено, что все составы однофазны и имеют перовскитоподобную структуру, симметрия которой повышается с увеличением параметра x от орторомбической ($x=0.1$) к тетрагональной ($0.2 \leq x \leq 0.33$) и кубической ($x=0.67$).

Данные термогравиметрии и масс-спектрометрии показали, что все образцы способны к высокотемпературному взаимодействию с парами воды по диссоциативному механизму. Вода обратимо внедряется в структуру в температурном интервале $450\text{--}300^\circ\text{C}$, степень гидратации изменяется в зависимости от содержания допанта. По результатам ИК-спектрометрии вода присутствует в структуре твердых растворов в форме кристаллографически неэквивалентных ОН-групп.

Были проведены исследования проводимости при варьировании температуры ($T=300\text{--}1000^\circ\text{C}$) и парциального давления кислорода ($p\text{O}_2=0.2\text{--}10^{-18}$ атм.) в сухой ($p\text{H}_2\text{O}=3\cdot 10^{-5}$ атм.) и влажной ($p\text{H}_2\text{O}=2\cdot 10^{-2}$ атм.) атмосферах. Установлено, что при температурах ниже 600°C во влажной атмосфере величина общей электропроводности образцов значительно возрастает, что, вероятно, обусловлено появлением протонной составляющей проводимости и соотносится с данными термогравиметрии. В ряду твердых растворов с увеличением параметра x проводимость возрастает до $x=0.2$, а затем начинает уменьшаться, что может быть связано с действием нескольких противоположно направленных факторов, так как с увеличением симметрии структуры происходит

уменьшение концентрации вакансий. Анализ зависимостей проводимости от парциального давления кислорода в газовой фазе, полученных в сухой и влажной атмосферах, позволил предположить, что данные составы являются смешанными ионно-электронными проводниками со значимым вкладом электронного переноса.

НИР выполнена при поддержке РФФИ и Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СЛОЖНООКСИДНЫХ СИСТЕМ

$\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$)

Белова К.Г., Спесивцева И.В., Кочетова Н.А., Анимича И.Е.

Уральский государственный университет

620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51

В настоящее время в связи с поиском высокотемпературных протонных проводников проводится синтез большого количества новых составов при допировании уже известных и хорошо изученных соединений. Так, исследуются твердые растворы на основе кислородно-протонного проводника $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$. Показано, что в In-подрешетку могут быть введены как изовалентные, так и гетеровалентные заместители.

В частности, описаны свойства образцов, содержащих ванадий, общей формулой $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{V}_x\text{O}_{5+\delta}$, подтверждена их однофазность и показано улучшение электрических характеристик в определенном интервале значений x [1,2]. Исходя из этого, можно предполагать перспективность допирования индата бария групповыми аналогами ванадия – ниобием и танталом, однако в литературе не встречается данных по изучению систем $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$).

В данной работе был проведен керамический синтез составов $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) в интервале значений $x = 0.1 - 1.0$. Полученные образцы были аттестованы рентгенографическим методом. Показано, что крайние члены рядов Ba_2InMO_6 ($x=1.0$) однофазны, характеризуются кубической структурой перовскита (данные сложные оксиды описаны в литературе). Составы с $0 < x < 1.0$ – двухфазные, содержат фазу структуры браунмеллерита ($\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$) и фазу структуры перовскита (Ba_2InMO_6), при этом с увеличением содержания допанта количество кубической фазы закономерно возрастает.

Гетерофазные образцы $\text{Ba}_2\text{In}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{5+\delta} \equiv (1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$ были комплексно исследованы. Данные термогравиметрии и масс-спектрометрии показали, что они способны к обратимому взаимодействию с парами воды. Для большинства составов вода выходит из струк-